

应用研究

无硝或低硝肉品腌制系统

耿 欣 孔保华 (东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘 要 介绍两种肉品腌制系统: 一是完全不使用亚硝酸盐, 如麦芽酚、有机铁盐系统, 用血液人工合成的亚硝基血红蛋白单一或多元腌制系统, 红曲色素腌制系统, 抗坏血酸、葡萄糖腌制系统, 肉汤培养基腌制系统; 二是抗氧化剂、抑菌剂和低量的亚硝酸盐组成的多元腌制系统。

关键词 亚硝酸盐 发色 抑菌 抗氧化

0 前言

许多世纪以来, 人们保存肉质的方法通常是腌制法。到十九世纪末, 人们认识到硝酸盐可以抑菌且促进腌肉颜色的产生。后来又发现硝酸盐是通过转变成亚硝酸盐而起作用的, 尤其是在加热的过程中, 这种作用的变化是十分迅速的。

众所周知, 肉中的色素主要是肌红蛋白和血红蛋白。在屠宰后放血良好的胴体中, 肌红蛋白占 85 - 90%。在有亚硝酸盐存在的情况下, 肌红蛋白被氧化成高铁肌红蛋白, 亚硝酸盐被还原细菌作用生成一氧化氮; 然后一氧化氮和高铁肌红蛋白反应生成一氧化氮高铁肌红蛋白, 接着自动还原成一氧化氮肌红蛋白, 它呈鲜艳的亮红色, 最后一氧化氮肌红蛋白在加热条件下生成亚硝基血色原, 它呈诱人的粉红色。

适量的亚硝酸盐具有抗氧化作用, 可防止脂肪氧化和色素变色, 从而提高了肉制品的风味。亚硝酸盐还具有抑菌作用, 能够有效地抑制肉毒梭状芽胞杆菌的生长, 抑制毒素的产生。但是过低量的亚硝酸盐 ($< 24\text{mg/kg}$) 导致腌肉的色泽不好, 发色不佳, 抑菌效果和抗氧化能力差; 过量使用亚硝酸盐 ($> 150\text{ppm}$) 会导致亚硝酸根的大量残留。亚硝酸根能和蛋白质代谢产物仲胺结合, 生成亚硝胺。1954 年, 有人发现亚硝胺能使实验动物发生癌变。在人体中的合成是人体接触亚硝胺的主要方式, 因为人体消化道内含有大量具有高度代谢活性的硝化细菌, 同时有丰富的食物消化代谢产物——仲胺。在口腔、胃、小肠中形成亚硝胺类的化合物是十分容

易的。美国一名男子在 20 分钟内吃了 10 根香肠后, 突然昏厥。后来检查发现亚硝酸盐的含量已积累到 68mg , 这样高的含量导致了突发性的低血压, 进而产生昏厥。

所以目前世界上许多国家呼吁严格控制亚硝酸盐的使用, 同时积极地开发亚硝酸盐替代品。

1. 无亚硝酸盐的腌制系统

1.1 麦芽酚、有机铁盐系统

麦芽酚广泛地存在于自然界中, 树叶、树皮、小麦、大麦中都含有。乙基麦芽酚是麦芽酚的同系物。它们都是安全可靠食品添加剂, 具有甜的、蜜饯样的水果香气和焦糖香味。在酸性条件下, 增香效果较好, 随着 pH 值的增加, 香味逐渐减弱。麦芽酚和氨基酸反应后, 能增加肉品的香味。

最近发现在肉品加工中, 不用亚硝酸盐, 而是在某个工序中加入麦芽酚, 配合使用铁盐, 会呈现与使用亚硝酸盐相同的色泽, 麦芽酚最重要的化学性质就是遇铁离子变紫红色。配合使用的铁盐可以是葡萄糖酸铁、柠檬酸铁等有机铁盐, 既达到发色的目的又增加了微量元素的含量。麦芽酚的用量为 0.7% (占肉量), 这样可以达到令人满意的着色。制成品贮存一段时间后, 颜色和口感可以被接受。

这一腌制系统还需进行成品的微生物学实验, 进而达到亚硝酸盐产生的效果。

1.2 用血液人工合成的亚硝基血红蛋白腌制系统

1.2.1 亚硝基血红蛋白

通常认为能使腌肉发色的物质是在加热时形成

的二亚硝基亚铁血色原 (DNFH) (前述的亚硝基血色原), 它不但能由肌红蛋白转变而成, 也可由血红蛋白制备。这是由肌红蛋白和血红蛋白分子结构的相似性决定的。

可食用的动物血液具有很高的营养价值。我国每年产生 180 万吨动物血液, 规模化生产还属于空白, 利用血液生产亚硝基血红蛋白不但可以代替亚硝酸盐作为腌肉色素, 而且可以补充肉中铁的含量。加入 0.5% 的血红蛋白, 铁含量会高于对照样的 77%。

1.2.1.1 亚硝基血红蛋白的制备

取新鲜的猪血、牛血或羊血, 加入抗凝剂, 一般是 15% 的柠檬酸钠, 加入量为血重的 0.5-4%, 离心分离除去血清。将沉淀在 9000 r/min 下均质 3min, 然后进行抽滤, 即得血红素溶液。缓慢地通入 NO 气体, 并盖上塞子放在暗处反应几分钟。如果加入亚硝酸钠溶液, 要在 35°C 下反应 2-3h。反应后将反应物离心弃去残渣, 就得到亚硝基血红蛋白溶液。

将制得的亚硝基血红蛋白溶液进行普通的喷雾干燥或微胶囊化喷雾干燥。因为这种腌肉色素不易溶于水且极不稳定, 易被光和氧作用, 这样在制品应用时会产生褪色现象。将其微胶囊化以后, 在暗处可放置一年, 在冰箱中可存放 18 个月。所以普通喷雾干燥远远不如微胶囊化喷雾干燥。

国外许多学者对微胶囊亚硝基血红蛋白及其喷雾干燥进行了研究。选用的用于微胶囊的壁材有 β -环糊精、变性淀粉、麦芽糊精, 这些都可作为可溶解的连续相, 分散相即为亚硝基血红蛋白。二者混合后均质 (50000 rpm , 1 min)。以 NO 作为喷雾干燥气体, 进风温度 $120-165^\circ\text{C}$, 出风温度 $92-130^\circ\text{C}$, 每分钟可喷 7 ml 。壁材当中最好的是 β -环糊精, 20% β -环糊精和 80% 麦芽糊精的效果也很好。经过研究发现微胶囊和喷雾干燥对亚硝基血红蛋白的化学性没有丝毫影响。

1.2.1.2 包埋后的亚硝基血红蛋白的性质

包埋后的色素中有灰分、水分、蛋白质、血红素、Fe、Na 等成分, 其中 Fe 的成分高达 0.04%。色素中除蛋白质外还有游离氨基酸、蛋白胨、肽等营养物质。经氨基酸分析仪分析, 除 Cys、Ile、Trp 含量很低外, 其余氨基酸含量都很丰富。

对色素进行微生物学检验后发现, 色素中没有致病菌, 大肠菌群 < 30 个/g, 细菌总数为 2000 个/g, 符合国家有关食品卫生标准。

对色素溶解性的测定是通过重力沉降后的残渣在室温下干燥称重来进行的。溶剂选用 0.04 mol/l 的碳酸钠溶液和蒸馏水, 发现在前者中的溶解性较好, 辅加磁力搅拌效果更好。

通过紫外吸收光谱分析表明其光谱与 DNFH 相似, 说明二者在结构上有相似之处。电子扫描图谱说明包埋后色素分子增大, 成光滑的圆球型。

1.2.2 用血液人工合成的亚硝基血红蛋白单一腌制系统

所谓的单一腌制系统是指该系统中只有合成的亚硝基血红蛋白。将这种色素完全代替亚硝酸盐的作用生产卤肉、烧鸡、红肠等食品, 发现其颜色稳定性与加入亚硝酸盐的制品是完全相似的, 颜色的质量很好。同样具有增强防腐性、延长保存期、赋予产品独特后熟风味的作用且亚硝酸根的残留量很低 (1 mg/kg)。

1.2.3 用血液人工合成的亚硝基血红蛋白多元腌制系统

国外有的学者指出单一使用亚硝基血红蛋白不足以达到使用亚硝酸盐所能达到的效果。虽然在颜色方面可能满意, 但在抑菌和防止脂肪氧化等方面还需进一步考虑和证实。所以有的学者提出在腌制系统中不只加入人工合成的色素, 还需加入抗氧化剂和抗菌剂, 这就是多元腌制系统, 这种多元系统也是完全不使用亚硝酸盐的。

在这个多元系统中基础物质就是人工合成的亚硝基血红蛋白, 即前面所述的能生成 DNFH 的前体物质。它作为发色剂使用。

抗氧化剂一般使用抗坏血酸、抗坏血酸钠、 α -生育酚。有的学者使用辐照来达到抗氧化的效果, 但是辐照对抗氧化性影响不大。

美国农业部和食品与药物管理局专门对硝酸盐和亚硝酸盐的问题组织了委员会, 委员会经研究指出抗坏血酸及其钠盐、 α -生育酚能有效地降低在肉制品中形成的亚硝胺的数量。他们与人工合成的色素结合使用, 制品的感观和风味与使用亚硝酸盐是一样的, 同样能防止脂肪氧化。同样具有抗肉毒活性。

辐射与人工合成的色素结合使用也可作为一种新型的无亚硝腌制方法。电离辐照对微生物有致死作用, 可作为许多食品的保藏方法。通过使用 5 kGy 及 10 kGy 的 γ 照射表明辐照对制品的色泽、风味均无损害。

抗菌剂一般使用产乳酸的微生物、山梨酸钾、次

磷酸钠、延胡索酸酯等。

我们都知道乳酸菌对腌渍类、肉类等食品的保藏是有效的,如果在腌肉的腌渍液中加入耐盐性乳酸菌,不仅可以提高其保藏性,而且发色良好,又因接种乳酸菌而改善了肉的风味。利用乳酸菌作为抗菌剂不用进行毒性试验,是利用前景非常可观的一种抗菌剂。结合人工合成的亚硝基血红蛋白使用,会成为一种新型的适应人体健康的肉类多元腌制系统。

山梨酸钾、次磷酸钠、延胡索酸酯等都具有抗菌作用,而且其抗肉毒活性可以与亚硝酸盐的抗肉毒活性相比。这些物质与人工合成的色素组成腌肉系统,产品的风味和颜色都可以被接受。但是需要做大量的动物实验,以确保其食用的安全性。同时还要考虑这些物质与腌肉系统中的其他物质作用产生的产物的安全性。比如说最近发现山梨酸钾过量或山梨酸钾与残留的亚硝酸根的反应物具有致突变性。所以研究使用这些物质还是一条漫长的道路。

1.3 红曲色素腌制系统

红曲色素是从红曲米中提取的天然色素。红曲色素性质很稳定,耐光、耐氧、耐热、耐酸碱,对蛋白质有很好的染色性,而且颜色正常,易让人接受。在使发酵香肠着色的实验中红曲色素使用量从 400ppm 到 3200ppm,发现使用 1600ppm 红曲色素制作的发酵香肠颜色最接近 150ppm 亚硝酸钠制作的香肠。在颜色的稳定性实验中,用色差对时间作方差分析,结果不显著,说明颜色随时间没有发生显著的变化。在 4℃ 下保存一个月不变色,所以将其加入香肠中是可行的。但此系统还需进一步完善,还要考虑风味和微生物学的变化。

1.4 抗坏血酸和葡萄糖腌制系统

这个系统比较简单,加入抗坏血酸具有抗氧化作用,葡萄糖可被微生物利用产生乳酸菌,它具有抑菌作用。在配方中还需加入玫瑰酒,这可能是着色的物质。这样制作的无硝香肠肉质柔软。但其它方面没有报导。

1.5 肉汤培养基腌制系统

在 MRS 肉汤培养基中,金黄色葡萄球菌肉质和木糖成分能将高铁肌红蛋白分别转化成不知名的红色肌红蛋白衍生物和亚硝基肌红蛋白。制作萨拉米肠时,用前面叙述的成分可以取代亚硝酸盐。通过测定肠的颜色、残留的亚硝酸根、水分含量、水分活性、氯化钠浓度,发现这些测定结果与用亚硝酸盐制成的肠是相似的。储存 23 天后,其微生物学

结果也令人满意。

2. 少量的亚硝酸盐、替代品腌制系统

有的学者认为目前没有一种物质能完全替代亚硝酸盐在腌肉中所起的作用,所以还需要在腌制系统中加入少量的亚硝酸盐,但还需加入其他的替代品。这样的替代品主要起助呈色、抑菌、抗毒素和阻断亚硝胺形成的作用。

2.1 在这些替代品中,抗坏血酸钠和生育酚是十分重要的。研究发现使用 550mg/kg 抗坏血酸盐和 550mg/kg 生育酚的混剂对抑制亚硝胺的生成非常有效。在这种情况下亚硝酸盐的添加量可以减少至 120mg/kg。这三种单一物质的动物毒性实验已做过,但混合试剂没有被证实是安全无害的,还需要进一步做毒性实验和致突变实验。

2.2 在肉中如果加入产乳酸的细菌,那么蔗糖的添加量会增加一些,亚硝酸盐的添加量会减少到 40mg/kg,感观和味道与单独使用亚硝酸盐是一样的。产乳酸的细菌可选用嗜酸乳杆菌、保加利亚乳杆菌、乳酸链球菌、粪链球菌等。添加乳酸菌的浓度 0.2-1% 为好,添加量 10⁶ 1/kg。

2.3 用辐照和低浓度的亚硝酸盐 (40-50mg/kg) 结合使用,肉制品的风味是可以被接受的。

2.4 山梨酸盐、次磷酸钠等物质结合低浓度的亚硝酸盐可以抗肉毒梭菌、沙门氏菌和金黄色葡萄球菌。前二者的用量一般为 2500-3000mg/kg,亚硝酸盐的用量为 40mg/kg。经感官评定,在感观上是可以被接受的。

2.5 采用真空包装可以防止腌肉制品褪色、褐变和酸败,因而可以减少亚硝酸盐的用量及残留量,从而提高了产品的卫生质量和货架寿命。

用无硝或低硝腌制,生产的肉制品在感观、风味、保藏性方面是可以被接受的。还需对安全性 (尤其是多元系统中各成分的协同作用) 进一步研究。随着食品工业的发展,以及人们对卫生健康要求的提高,使用无亚硝或低量亚硝酸盐的腌制系统生产肉制品将有广阔的发展前景。

参考文献

- 1 曹稳根,李卫华 食品着色剂亚硝基血红色素的研究 食品工业科技,1997 (3)
- 2 张坤生,任云霞 亚硝基血红蛋白合成条件的优化及其特性 食品科学,1998,19 (6)
- 3 马美湖,谭敬军 香肠无硝新方法的研究 中国畜产与食品,1997,4 (2) (下转第 42 页)

姜煨熟备用。先熬煮 2 小时,然后将犬肉及熟附片、生姜放入,炖煮到犬肉烂熟,加蒜略焖即成。具有温肾散寒、壮阳益精的功效,可治阳萎、夜多小便、畏寒、四肢冰冷等阳虚症。对老年慢性支气管炎、支气管哮喘和慢性肾炎等阳虚症,(若在冬季进食)有一定的防治效果。患感冒者禁食。

2.3.5 淮杞炖犬肉

将去骨犬肉切成 4 厘米大小方块,用开水氽透,撇去血污,洗净。另将山药(淮山药)、枸杞子洗净。锅内放油、葱、姜煸香,将犬肉下锅炒,烹入白酒,倒入清水。水开后去血沫,捞出,用水洗净。将犬肉块放在汤盆里,放入山药、枸杞子、盐,加放鸡汤,盖好,再用纸封上,上笼屉用大火蒸煮,即可食用。

2.3.6 黑豆炖犬肉

取犬肉 250 克,黑豆 50 克,姜、盐、五香粉、白糖适量。烹制时,先将犬肉煮熟,再加入以上配料煮沸食用。对遗尿、小便数频等肾虚症有疗效。

2.3.7 枸杞炖犬肉

取犬肉 500 克,山药 30 克,枸杞子 30 克,盐、味精、胡椒粉、料酒、葱、姜适量。烹制时,将犬肉切成小块,氽透去血污,晾干备用。枸杞、山药洗净沥干。锅里加油烧热,放入狗肉、葱、姜,一起煸炒,熟料酒。然后将犬肉放入砂锅内,加枸杞、山药、清汤、盐,用文火将犬肉炖烂,最后放入胡椒粉、味精即可。有滋补肝肾的功效,可用于肝肾两虚、腰膝酸软、小便数频、周身乏力、眼睛昏花

等症。

2.3.8 归羊犬肉汤

取当归 25 克,黄芪 25 克,党参 25 克,羊肉 250 克,犬肉 250 克,生姜 15 克,葱、盐、料酒、味精适量。烹制时,将羊、犬肉放入锅内,再将当归、黄芪、党参装入布袋内并扎好口袋一起放入锅内,同时将葱、姜、盐、料酒等也放入锅内,加水适量。然后将锅置于大火上烧开,再用文火将羊肉、犬肉炖烂即成。食用时加味精,吃肉,喝汤。能补血、活血,润肠通便,开胃健力,促进血液循环。

2.3.9 良桂爆犬肝

取犬肝 1 个,良姜 5 克,肉桂 5 克,花椒 2 克,大葱 10 厘米,食盐 3 克,甜酱 10 克,豆油 20 克,醋 10 克。烹制时,将犬肝切成片状,锅内加豆油烧热,下良姜、肉桂、花椒,炸成老黄色,除去留油,再下葱、盐、醋、甜酱略炒,下犬肝爆炒即成。具有温中健脾,治腹痛、下痢和寒性胃满胀痛的功效。

参 考 文 献

- 1 李世安 略谈国外养犬情况及发展我国犬业的管见 中国养犬杂志, 1990 (1)
- 2 王维诚 浅述我国犬种资源的保护与利用 中国养犬杂志, 1990 (2)
- 3 张洪京等 狗肉和沛县鼋汁狗肉营养成分的测定初报 中国养犬杂志, 1993 (4)
- 4 朱维正等 肉用犬的饲养管理 金盾出版社, 1999 (2)

(上接第 15 页)

- 4 Shahidi F and Pegg R B. Encapsulation of the pre- formed cooked meat pigment Journal of Food science, 1991, 56 (6)
- 5 Mielnik J and Slinde E. Sausages color measured by integrating sphere reflectance spec-

trophotometry when whole blood or blood cured by nitrite is added to sausages Journal of Food Science, 1983, 48 (6)

- 6 Rubin L J et al A nitrite- free meat curing system. Food Technology, 1990, 44 (6): 130

Nitrite- free or Nitrite- low Meat Curing System

Geng Xin Kong Baohua

ABSTRACT Two meat curing systems are introduced. One system is nitrite-free, e g malt phenol & organic Fe salt system, artificial nitrosohemoglobin system, ankak pigment system, ascorbic acid & glucose system, broth culture medium system. The other one is a mixture of antioxidant, antibiotic, and a low level of nitrite

KEY WORD nitrite; color developing; antibacterial; antioxidation